

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

26 B 011  
(26 B 151)  
(26 B 1)  
(26 B 022)

特 許 公 報

特許出願公告  
昭43-11224  
公告 昭43.5.11  
(全8頁)

付加重合体の製造方法

特 願 昭 39-44209  
出 願 日 昭 39.8.6  
優先権主張 1963.8.6 (イギリス国)  
30978/63  
1964.6.5 (イギリス国)  
発 明 者 モーリス・ウィリアム・トンブ  
ン  
イギリス国 パークシャー・メイ  
ンヘッド・コックス・グリーン・  
ハイフィールド・レーン・ユリセ  
イ  
同 フレデリック・アンドリュウ・ワ  
イト  
イギリス国 バツキンガムシャー・  
スロー・バーンハム・レーン105  
出 願 人 イムペリアル・ケミカル・インダ  
ストリース・リミツテッド  
イギリス国 ロンドン市エス・ダブ  
リュ1区・ミルバンク・イムペリ  
アル・ケミカル・ハウス  
代 表 者 レヂナルド・ハーヴェイ・スピラ  
ー  
代 理 人 弁理士 金丸義男 外2名

発明の詳細な説明

本発明は重合体の新規製造方法に関する。

重合反応に際しカルボキシル基を含有する開始剤を使用することによつて末端にカルボキシル基をもつ付加重合体を製造することはすでに提案された。この提案によれば、使用されるべき開始剤は連鎖移動反応を受ける傾向を最小限に維持するように選定された。しかしその場合でさえも、重合生成物は重合体の混合物であつた。一部分はただ一つのカルボキシル基をその末端に含んでいたけれども、動力学的連鎖移動停止はさらに実質的

☆  $\gamma$ 、 $\gamma'$ -アゾビス( $\gamma$ -シアノバレリン酸)

$\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビス( $\alpha$ -シアノエチル-p-安息香酸)

☆ 割合の他の重合体類をも生成し、そのあるものは成長する鎖の結合の結果として末端に2個のカルボキシル基を含み、また他のものは不均化反応によつて導入された不飽和性の基を含むものであつた。

本発明者等は、ただ1個の末端官能基を含み不飽和分を導入されていない付加重合体の収率は、縮合反応において反応し得る同一の官能基をそれぞれ含有する開始剤と連鎖移動剤とを共用してエチレン性不飽和単量体を重合することによつて増大され得ることを認めた。

したがつて本発明は、エチレン性不飽和単量体を、縮合反応において反応性である同一の官能基をそれぞれただ1個含有する開始剤および連鎖移動剤の存在下に重合させて、ただ1個の前記官能基を末端に含み、導入された不飽和基をもたない付加重合体を形成させ、ついで該重合体中の末端官能基を付加重合反応において反応性である不飽和基を含む化合物と縮合反応によつて反応させて該不飽和基を重合体の該末端位置に結合させることを特徴とする分子中にただ1個の末端不飽和基を含む付加重合体の製造法を提供するものである。

連鎖移動剤は、不均化反応によつて不飽和基を導入しまたは化合物によつて各末端における反応性基とともに重合鎖を生ずるであろう動力学的連鎖移動停止を妨げるために実質的に十分な割合で使用される。開始剤と同一の官能基を含む連鎖移動剤を使用する別の利点は、それが最終重合体に必要な官能基の付加的なかつより安価な供給源を提供するという点である。連鎖移動剤の適当な割合は、開始剤1gモル当り5~20gモルの範囲である。

たとえば、ただ一つの反応性基として末端にカルボン酸基を含む重合体鎖を製造するために、エチレン性不飽和単量体は開始剤としての $\gamma$ 、 $\gamma'$ -アゾビス( $\gamma$ -シアノバレリン酸)と連鎖移動剤としてのチオグリコール酸の存在下に重合され得る。別の組合せはつぎのごとくである。

$\alpha$ -メルカプト プロピオン酸

$\beta$ -メルカプト プロピオン酸

$\alpha$ -メルカプト-イソ酪酸

2, 3または4-メルカプト安息香酸

同様に末端にヒドロキシル基、アミン基または ◎重合体鎖を製造するために、適当な開始剤と連鎖縮合反応において反応し得る置換アミン基を含む◎ 移動剤の組合せはつぎのごとくである。

$\gamma, \gamma'$ -アゾビス( $\gamma$ -シアノ-n-ペンタノール)	と	2-メルカプト エタノール
$\alpha, \alpha'$ -アゾビス( $\gamma$ -アミノ- $\alpha, \gamma$ -ジメチルバレロニトリル)	と	$\beta$ -メルカプト エチルアミン HO $\ell$
$\alpha, \alpha'$ -アゾビス( $\gamma$ -アルキルアミノ- $\alpha, \gamma$ -ジメチル バレロニトリル)	と	N( $\beta$ -メルカプトエチル)-N-アルキルアミン HO $\ell$
$\alpha, \alpha'$ -アゾビス( $\gamma$ -ジアルキルアミノ- $\alpha, \gamma$ -ジメチル バレロニトリル)	と	$\left\{ \begin{array}{l} \text{N}(\beta\text{-メルカプト エチル})\text{-N, N-ジアルキルアミン HO}\ell \\ 2, 3 \text{ または } 4\text{-メルカプト N=N-ジアルキルアニリン HO}\ell \end{array} \right.$

カルボン酸クロライド、イソシアネートおよびエポキシサイドのような他の末端基は末端カルボン酸基または水酸基から適当な反応によつて形成され得る。

一官能性重合体鎖を製造し得る適当なエチレン性不飽和単量体は下記のものを包含する。

アクリル酸およびメタクリル酸の炭素数 1 ~ 18 個のエステル、アミドおよびニトリル；  
スチレンおよびアルキルスチレン；  
炭素数 1 ~ 18 ビニルエステル；  
ビニル複素環式化合物、たとえば 2-ビニルピロリドン

本発明の方法で製造された一官能性重合体は後述のごとき数種の用途を有する。たとえば、グラフト共重合体の製造のためにきわめて好都合な方法は、エチレン性不飽和単量体を、該単量体と“ビニル”方式で容易に共重合するであろうところの重合鎖の一端に結合した不飽和基をもつ重合物質と共重合することであつた。本発明者等は、さらに、便宜上ブロックまたはグラフト共重合体の“前駆物質”と名付けられ得る不飽和重合体物 ※

※ 質は、重合鎖と不飽和基を含む化合物とを相互に結合する縮合反応によつて製造され得ることを知見した。かような縮合反応の例はカルボン酸基とエポキシサイド基、カルボン酸クロライド基とヒドロキシル基およびイソシアネート基とアミノ基を含む反応である。用語“縮合反応”は必ずしも脱離反応ではない反応を包含するように広義に使用される。ただ 1 個の重合鎖が—またはそれ以上の前駆物質鎖上に共重合されたグラフト共重合体を製造することを希望する場合には、それぞれの鎖の一端にただ 1 個の不飽和基のみをもつ重合鎖のみからなるべく構成されている前駆物質を使用することが必要である。かような前駆物質はそれぞれの鎖が 1 個の末端反応性基をもちかつ不飽和の形をもたない重合鎖を含む縮合反応によつて製造することができ、この目的のために、本発明の方法によつて得られる生成物が特に適当である。

本発明の方法によつて製造された一官能性重合体は、縮合反応によつて補足の反応性基を含むエチレン性不飽和化合物と反応し得る。適当な化合物はつぎのごときものである。

化 合 物	重合体中の官能基
I グリシジル(メタ)アクリレート アルキルアミノアルキル(メタ)- アクリレート ビニルエステル交換 アルリルアルコール	-COOH
II アルリルアミン ヒドロキシエチルメタクリレートまたは ヒドロキシプロピルメタクリレート	-COCl
III (メタ)アクリリルクロライド ビニルイソシアネート (メタ)アクリル酸とのエステル交換	-OH -NHR

IV (メタ)アクリリルクロライド  
(メタ)アクリル酸  
ビニルイソシアネート  
(メタ)アクリル酸のエステル

(R=Hまたは低級  
アルキル基)

かような縮合反応の生成物は“ビニル”型重合体に関して単官能性である重合鎖である。選定されたグラフト共重合体はこれらの前駆物質から異なる重合鎖を形成するように単量体と共重合することによつて製造され得る。

かような選定されたグラフト共重合体は、液体中の粒子の分散物中の安定剤—その使用に対して共重合体は、そのブロックまたはグラフトの一方の重合成分が分散物の液相によつて溶媒和されかつ他方の重合成分が溶媒和されないようなものであることが必要である—としてきわめて有用である。このような使用のほとんどの場合において、溶媒和されるべき重合成分は本発明の一官能性重合体によつて与えられる重合成分である。したがつてこの理由のために、本発明は普通の有機液体または水によつて、特に脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素のような非極性有機液体によつて容易に溶媒和される一官能性重合体の製造に使用される場合に特に価値がある。好ましい重合体は脂肪族炭化水素中で使用するためにはラウリル・メタクリレート、オクチル・メタクリレートまたはアルキル・スチレン；芳香族炭化水素中で使用するためにはスチレンまたはメチル・メタクリレート；高級アルコール中で使用するためには低級メタクリレート・エステル；水中で使用する場合にはヒドロキシアルキル・アクリレートまたはメタクリレート、ポリグリコール・アクリレートまたはメタアクリレート、アルキル・アクリルアミドおよびアルキル・メタクリルアミド、アクリル酸およびメタクリル酸およびそれらの塩およびビニルピロリドンの重合体である。

線状ブロック共重合体は一官能性重合体を別の一官能性重合体と反応させることによつて製造され得る。これらの一官能性重合体はいずれも本発明に従つて製造されるが、その一方の重合体は、両者が縮合反応によつて反応され得るように他方の重合体の官能基に対して補足的な官能基を含むものを用いる。さらに共重合体が液体中に分散された粒子の安定剤として使用されるべき場合には、二つの重合成分の極性は一方が分散物の液相によつて溶媒和され、他方は溶媒和されないように選定される。たとえば、メチルメタクリレートは、

開始剤として $r$ 、 $r'$ -アゾビス( $r$ -シアノバレン酸)を、連鎖移動剤としてチオグリコール酸を用いて、実質的にすべての重合鎖がその一端にカルボキシル基をもつ重合体を生成するように重合され得る。これらのカルボキシル基はついでたとえばチオニルクロライドで処理することによつて酸クロライド基に転換される。ラウリルメタクリレートは開始剤として $r$ 、 $r'$ -アゾビス( $r$ -シアノ- $n$ -ペンタノール)を、連鎖移動剤として2-メルカプト・エタノールを用いて実質的にすべての重合鎖がその一端にヒドロキシル基をもつ重合体を生成するように重合される。この二つの重合体は、ついで共通の溶剤中でポリメチル・メタクリレート鎖とポリラウリル・メタクリレート鎖との間にエステル結合を形成するように反応せしめられる。ポリラウリル・メタクリレート鎖は非極性であり、そしてそれは比較的極性のポリメチル・メタクリレート鎖を溶媒和しない脂肪族炭化水素のような非極性有機液体によつて溶媒和される。一方アセトンのようなより極性の有機液体はポリメチルメタクリレート鎖を溶媒和するがポリラウリル・メタクリレート鎖を溶媒和しないであろう。

別法として、本発明によつて製造された一官能性重合体は二個またはそれ以上の補足反応基を含む重合体と反応して主重合鎖に連結した二またはそれ以上の重合側鎖をもつ共重合体を形成し得る。このような共重合体もまた液体中に分散された粒子の安定剤として有用であり、そしてこの場合には、分散物の液相によつて溶媒和されるのは好ましくは重合側鎖すなわちもとの一官能性重合鎖である。たとえば、末端にカルボキシル基をもつポリラウリル・メタクリレートはメチル・メタクリレートとグリシジル・メタクリレートとの不規則共重合体と反応してグラフト共重合体を生成し得る。この不規則共重合体の官能性は単量体の割合の選定および分子量の制御によつて調節され得る。他の重合体—重合体間の縮合反応は、たとえば一官能性の末端カルボキシル基をもつポリビニル・ピロリドンと、グリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートもしくはラウリルメタクリレートとの不規則共重合体(その中に10モル%のグ

リシジルメタクリレートを含む)との間で行われ得る。縮合反応は、 $\beta$ -エトキシ・エタノールと酢酸エチルとの還流条件下にある混合物中で、2時間で50~90%まで進行するだろう。その代りに、末端にカルボキシル基をもつポリビニルピロリドン又はエポキシエステル重合体と反応され得る。その場合エポキシ基を末端基とする線状ブロック共重合体が形成されるであろう。

上述のブロックまたはグラフト共重合体が分散物の安定剤として使用される場合、これらの共重合体は本発明の方法によつて製造された1~3個の溶媒和し得る重合鎖を含有することが好ましく、かつ5000~100000(数平均分子量)の範囲の分子量をもつことが好ましい。

本発明の方法によつて製造される一官能性重合体の他の用途においては、これらは縮合反応によつて同様の、ただし2個またはそれ以上の補足の官能基を含む単量体から製造された重合体と反応される。この方法によれば、實際上制御された分岐度をもつ重合体を製造することが可能である。たとえば、末端にカルボキシル基をもつポリメチルメタクリレートは予め決められた官能度をもつメチルメタクリレートとグリシジル・メタクリレートの不規則共重合体と反応して分岐したメチルメタクリレート重合体を生成し得る。

つぎに本発明を実施例について説明する。実施例中部は重量部を表わすものとする。

#### 実施例 1

500部の酢酸エチルと500部の無臭ホワイト・スピリットとの還流している混合物に対して、同時に4時間にわたつて1000部のラウリル・メタクリレートと、500部の酢酸エチルおよび50部のメタノールの混合物に溶解された25部の $\gamma$ 、 $\gamma$ -アゾビス( $\gamma$ -シアノバレリン酸)および10部のチオグリコール酸の溶液とを添加する。その混合物をさらに1.5時間還流する。

このように製造されたカルボキシル末端基をもつ重合体は23℃の酢酸ブチル中で0.07の固有粘度をもち、その分子量は10000(終端基の分析によつて測定した数平均分子量)である。

この重合体中のカルボキシル末端基を酸クロライド基に転化しついでそれを1,2,6-ヘキサントリオールのような三官能性水酸基含有化合物またはジエチレントリアミンのような三官能性アミン含有化合物とともに加熱したところ、重合体の粘度はわずかに増加したがゲル化は認められなかつた。この事実はいくつ得られる重合体が2個の

酸クロライド基を含む重合体鎖を実質的に含有していないこと、すなわち実施例1で得られる重合体は実質的にただ1個のカルボキシル基を含む重合体のみからなることを示している。何故ならば、もし2個の酸クロライド基を含む重合体を三官能性物質とともに加熱すれば、当然立体網状化ゲル構造が形成される筈であるからである。

この重合体連鎖に対して次に下記のごとくしてカルボキシル末端基の反応により1つの不飽和の基(メタクリレート基)を結合する。即ち前記の製造された重合体溶液の500部から蒸留により溶剤を除去して、残留する重合体溶液の還流する温度が120~130℃に達するまで溶剤の除去を続ける。この重合体溶液に対して0.5部のラウリル・ジメチルアミンおよび6.86部のグリシジル・メタクリレートを添加する。その混合物を3~5時間還流する。得られたポリラウリル・メタクリレートの不飽和の末端基に対してエチレン的に不飽和の単量体を共重合させることによつて、グラフト共重合体を形成できる。

#### 実施例 2

一官能性重合体の分子量は連鎖移動剤の割合量を変えることにより変化できる。例えば実施例1の方法において、チオグリコール酸の量を4.5部に減らすならば、得られる重合体の固有粘度は23℃の酢酸ブチル中で0.110であり、終端基の分析で測定した数平均分子量は20000である。

チオグリコール酸の量をさらに減らして2.0部にするならば、固有粘度および分子量についての対応の数値はそれぞれに0.161および40000である。

安定化作用のある重合体分散液中で前記の一官能性重合体を使用する例を次に説明する。

分子量20000の前記重合体を実施例1に記載のごとくグリシジル・メタクリレートと反応させて、不飽和の末端基(メタクリレート基)をもつ重合体の溶液を形成する。この不飽和重合体を次にグラフト共重合体安定剤の製造において一官能性前駆物質として用いる。そのグラフト共重合体は脂肪族炭化水素中に分散したメチル・メタクリレート/メタクリル酸共重合体の分散液を安定化させるのに用いられるものであるが、その分散される重合体それ自体と同時に現場で製造される。前記のごとく製造した不飽和の重合体の溶液の30部と、メチルメタクリレートの73部と、メタクリル酸の1.3部と、アゾイソブチロニトリルの1.0部と、ヘキサンの320部と、ホワイト

スピリット（沸点範囲155～195℃の脂肪族炭化水素）の95部との混合物を還流するまで加熱する。この混合物は直ちに白色化する。45分間還流させた後に、*n*-オクチル・メルカプタンの10%ホワイト・スピリット溶液の3部を添加し、次いで2時間の中に一定の速度で417部のメチル・メタクリレート、8.5部のメタクリル酸、0.7部の*n*-オクチルメルカプタンおよび0.25部のアゾイソブチロニトリルの混合物を添加する。混合物をさらに1時間還流させ次に冷却する。極めて微細な粒度の安定な分散液が得られ、この液中の共重合体の粒子は前記の不飽和の重合体と少量の単量体との共重合で形成されたグラフト共重合体により安定化されている。

あるいは別法として、前記の不飽和の重合体からグラフト共重合体を溶液中で形成することもできる。これは、前記のごとく製造された不飽和末端基をもつ重合体の溶液の500部を、100部のメチルメタクリレート、100部の酢酸エチル、0.25部の $\gamma$ 、 $\gamma'$ -アゾビス（シアノバレリン酸）および0.4部のチオグリコール酸と混合させ、さらに12時間還流することによつて行われる。このようにすると、ポリラウリル・メタクリレートとポリメチル・メタクリレートとのグラフト共重合体を得られ、しかもこの共重合体におけるそれら2つの部分のおおの分子量は3:1の比でありかつ平均1つの分子が1つのポリラウリル・メタクリレートと1つのポリメチル・メタクリレート連鎖を含むものである。メチル・メタクリレート重合体の連鎖がカルボキシル末端基をもつようにするためには、特定の開始剤および連鎖移動剤が用いられた。従つてそれらの連鎖の分子量を測定する手段が提供される。

前記のブロック共重合体は、前記のごとく製造された不飽和の重合体の溶液の30部の代りに前記のごとく製造されたグラフト共重合体の溶液の50部を用いる以外は実施例1と同様にして分散重合を行うことによつて、有機液体中の重合体分散液を安定化するのに用いられる。

同様な安定な重合体分散液が得られる。

#### 実施例 3

250部のメチル・メタクリレートと、5部の $\gamma$ 、 $\gamma'$ -アゾビス（ $\gamma$ -シアノバレリン酸）と、7.5部のチオグリコール酸と、500部のジメチル・ホルムアミドとをスチーム浴上で攪拌しながら窒素の下に5時間加熱する。得られた重合体溶液の固体含量は23.3%である。3.0部のジメチル・ホルムアミドに溶解した別量1.5部の $\gamma$ 、 $\gamma'$ -アゾビス（ $\gamma$ -シアノバレリン酸）および2.2部のチオグリコール酸を添加し、その混合物をさらに3時間ほぼ90℃で加熱する。

得られたカルボキシル末端基をもつ重合体の分子量は5000（終端基の分析で測定した数平均分子量）であり、この重合体の固有粘度は23℃の2塩化エチレン中で0.06である。

この重合体連鎖に対して実施例1におけるように不飽和基を結合させることができる。これは該重合体に12部のグリシジル・メタクリレートおよび0.7部のラウリル・ジメチルアミンの混合物を添加し、その溶液を130℃に4時間加熱することによつて行われる。

実施例 4

300部のメチル・メタクリレートと、300部の酢酸エチルと、300部の酢酸ブチルと、6部の $\gamma$ 、 $\gamma'$ -アゾビス（ $\gamma$ -シアノバレリン酸）と、12部のチオグリコール酸と、5部のエタノールとを攪拌しながら還流下に90℃で4時間加熱する。0.8部の $\gamma$ 、 $\gamma'$ -アゾビス（ $\gamma$ -シアノバレリン酸）と1.6部のチオグリコール酸を添加し、その混合物をさらに4時間還流させる。

#### 実施例 4

得られたカルボキシル末端基をもつ重合体は23℃の2塩化エチレン中で0.0723の固有粘度をもちかつ終端基の分析で測定して数平均分子量が3000である。

この重合体に対して実施例1に記載のごとく不飽和基を結合できる。即ち、これは、残留する重合体溶液が120～130℃の範囲で還流するようになるまで溶剤を除去し、2部のラウリル・ジメチルアミンと27部のグリシジル・メタクリレートを添加し、さらに3～5時間還流することによつて行われる。

また、この一官能性重合体の分子量は使用した開始剤の割合量を変えることによつて変化できる。6部のチオグリコール酸を3部に減らすと、固有粘度と分子量はそれぞれに0.158と8000に増大し、またチオグリコール酸をさらに1.5部に減らすと、粘度と分子量はそれぞれに0.183と10000に増大する。

実施例 5

分子量約40000をもつモノカルボキシル末端基を有するポリ・2-エチルヘキシル・アクリレートを実施例1に記載の方法で製造する。この化合物の80部を、260部の $\beta$ -エトキシエチル・アセテート、80部の酢酸ブチルおよび1部

#### 実施例 5

分子約40000をもつモノカルボキシル末端基を有するポリ・2-エチルヘキシル・アクリレートを実施例1に記載の方法で製造する。この化合物の80部を、260部の $\beta$ -エトキシエチル・アセテート、80部の酢酸ブチルおよび1部

のラウリル・ジメチルアミンの混合物に溶解し、さらにエピクロルヒドリンと4:4'-ジフェニールプロパンとの反応で生成された分子量1000のエポキシ樹脂の6.25部に対して反応させることによつて該化合物をブロック共重合体に転化する。9時間還流後に、混合物を冷却し濾過する。使用された重合体とエポキシ樹脂との割合は、該樹脂上の2つのエポキシ基の實質的に1つのみが該重合体のカルボキシル基と反応しているようなブロック共重合体を生成させるような割合である。前記の樹脂と重合体との反応は、酸価の低下からも認識できるが、この点は別に於て、反応生成物を石油で希釈すると微かな乳光が観察されるにすぎないが、未反応の混合物を同様に希釈した場合には白色綿状の沈殿を得るという事実によつても明らかに示される。

前記のモノカルボキシル末端基をもつ重合体は、エポキシ基を含むランダム共重合体にも反応する。525部の酢酸ブチル、500部の芳香族炭化水素（沸点範囲170~185℃）および7部のラウリル・ジメチルアミンの混合物の中で前記のモノカルボキシル末端基をもつ重合体の150部を、約20000の分子量をもつメチル・メタクリレートおよびグリシジル・メタクリレート（重量比97:3）のランダム共重合体の75部と一緒に加熱する。20時間還流した後溶液を冷却する。2相に分離が起き、上層は實質的にメタクリレート/アクリレート・グラフト重合体の溶液でありかつ下層は實質的に未反応のメタクリレート共重合体の溶液である。

#### 実施例 6

攪拌器と還流コンデンサーを具えたフラスコ中で1700部の2-エトキシエタノールと100部の蒸留水を加熱して4時間還流させて、この期間中に同時に一定の速度で次の2つの供給物を添加する。

供給物1 これは1000部のメチル・メタクリレートである。

供給物2 これは200部の蒸留水と100部の2-エトキシエタノールに溶解した28部のアゾビス・シアノバレリン酸、28部のチオグリコール酸および20部の水酸化ナトリウムである。

これらの供給物が完了してから、さらに半時間還流を続ける。還流コンデンサーを次に留出用コンデンサーおよび滴下ロートを具えた蒸留器頭部に代える。

120部の2-エトキシエタノールに溶解した2部のチオグリコール酸の溶液を1時間にわたつて添加する。その間に1230部の留出物が集まりかつ蒸気温度は126℃に上がる。この留出物は水および未反応の残留単量体のほとんどと一緒に2-エトキシエタノールを含む。

フラスコに70部のエピクロルヒドリンを添加しかつその混和物を124℃で2時間還流する。220部の留出物が集まるまで、混合物を蒸留して過剰のエピクロルヒドリンを除き、さらにこの留出物の代りに220部の2-エトキシエタノールを添加する。

傾瀉および濾過して塩化ナトリウムを除去した後には、生成物は32%の不揮発性の物質を含む透明な液体である。

この生成物のカルボキシル基のエステル化の程度は、該生成物のベンゼン溶液を塩酸で酸性にし、洗液が中性になるまで水で抽出および水洗を行い、次いで残額の酸度を滴定することによつて95~97%であると概算された。

エポキシ末端基をもつポリメチル・メタクリレートの数平均分子量は、エピクロルヒドリンと反応させる前に該生成物を滴定することによつて約2000であると概算された。

このエポキシ末端基をもつポリメチル・メタクリレートは実施例1および2に記載されたラウリル・メタクリレート重合体のごときカルボキシル末端基をもつ重合体に対して、これら2つの重合体の溶液を還流することによつて反応できる。

また、そのエポキシ末端基をもつポリメチル・メタクリレートは多官能性の重合体に対して同のごとくして反応できる。

前記のように製造されたエポキシ末端基をもつポリメチル・メタクリレート溶液の10部を、容器中で200部の2-エトキシエタノール、20部のトルエン、5部の水、0.2部のラウリル・ジメチルアミンおよび（メタクリル酸単量体を0.17%のアゾジイソプロピロニトリルおよび0.74%チオグリコール酸と一緒に4時間にわたり還流中の溶剤に供給することによつて調製された）5%の水を含むポリメタクリル酸の29%2-エトキシエタノール溶液の100部と共に加熱する。混合物が112℃で還流するようになるまで溶剤を蒸留によつて除き、さらに還流を4時間続け、次いで50部の水を添加し、さらに留出物中に最早トルエンが現われなくなるまで留出物を除く。生成物は透明な液体であり、水で希釈すると乳光のあ

る安定な分散液を与える。

#### 実施例 7

カルボキシル末端基をもつポリビニル・ピロリドンを次のごとくして製造する。

蒸留水300部を、攪拌機と還流コンデンサーとを取りつけた容器中の水蒸気浴上で加熱して90ないし95℃の温度に保持する。N-ビニルピロリドン200部、アゾビスシアノバレリン酸1.68部、チオグリコール酸3部、水酸化ナトリウム1.89部および水100部との混合物を5時間にわたって一定速度で容器中に供給してかつ加熱をさらに10時間続ける。(酸の中和は単量体の酸触媒作用による加水分解を避けるために必要である。)

生成物は非揮発性物質34.2%と残留遊離単量体を0.4%以下(滴定による。)含有する透明な溶液である。

ナトリウムは、水で約10%濃度に希釈した後、強酸イオン交換樹脂〔あらかじめ酸性にして次に水で洗ったゼオカルブ225(Zeokarb 225)〕を通すことによつて除去する。

重合体の数平均分子量はイオン交換後の滴定によつて5170と測定された。(使用されたアゾビスシアノバレリン酸とチオグリコール酸から計算した4500と比較される。)

量平均分子量はイオン交換前および後における水中での固有粘度から、レビー(Levy)とフランク(Frank)の式(J. Polymer Science 17 247(1955)および10,371(1953))を使用し、測定されかつそれぞれ27000および27200であることが認められた。

イオン交換後の水性重合体溶液をアセトンを経過的に添加することによつて精製して、各添加後重合体に富む相を分離する。各留分の数平均分子量 $M_n$ をカルボキシル末端基(一官能性を確認する)を滴定によつて測定し、かつ量平均分子量 $M_v$ を水中での固有粘度から測定する。この種の精製分離においてははじめの留分は広い分子量分布であり、その分布が精製が進むにしたがつて狭くなり、また分布が狭くなるに従つて(他のものが等しくても)留分が少くなる。それゆえ精製が進むに従つて量平均分子量対数平均分子量の比は1に近づくことは、重合工程が末端に一官能カルボキシル基をもつ重合体を生成することの非常に確定した証拠である。

#### 実施例 8

末端にカルボキシル基をもつポリビニルピロリ

ドンを実施例7におけるごとくただしアゾビスシアノバレリン酸、チオグリコール酸および水酸化ナトリウムを2倍量使用して作る。生成物は37400の量平均分子量(粘度法分子量)と数平均分子量は9000を持つ。

この重合体の10%水溶液1600部をイオン交換後に水を蒸留することによつて約40%の非揮発性分に濃縮する。次で蒸留を蒸気温度が130℃に達するまで2-エトキシエタノールによる留出物の同時置換によつて続ける。

次にその重合体を使用して次のごとくグラフト共重合体を作るに使用する。2-エトキシエタノール16部中に溶解した分子当たり2個のエポキシ基を含有するほぼ380の分子量のプロピレンオキシド/ジフェニロールプロパン縮合物4部とラウリル・ジメチルアミン0.4部をポリビニル・ピロリドン溶液に添加しかつその混合物を18時間還流するとその間、酸価は当初の価の20%以下に下る。

生成物は水で希釈するに当り、凝集または沈降の兆候を何ら示さず非常にわずかな乳白化を与える。このグラフト共重合体は重合体の水性分散液中で有効な安定剤である。

グラフト共重合体の別の製造において末端にカルボキシル基をもつポリビニルピロリドンの10%水溶液450部を2-エトキシエタノールに移して同じ操作によつて40%溶液を生ぜしめる。次にこの溶液を、ラウリル・ジメチルアミンの存在下で任意なメチルメタクリレート/グリシジルメタクリレート(99:1重量による)の溶液と共に9時間還流する。酸価は元の価の17%に下りかつ生成物は水またはアセトンで希釈するに当り安定なラテックスを生ずる。

実施例2ないし8のおのおのにおいて得られた末端カルボキシル基含有重合体について、実施例1におけると同様の方法で、そのカルボキシル基を酸クロライド基に転化した後三官能性物質とともに加熱してゲル化を生じないことを確認した。

#### 実施例 9

実施例1における $r$ 、 $r$ -アゾビス( $r$ -シアノバレリン酸)およびチオグリコール酸の代わりに $r$ 、 $r$ -アゾビス( $r$ -シアノ- $n$ -ペンタノール)2.24部および2-メルカプトエタノール8.5部を用いた以外は実施例1と同様に操作してヒドロキシル末端基をもつ重合体を得た。

この重合体を直接三官能性酸とともに加熱したところ、ゲル化の傾向は認められなかつた。した



がつてこの重合体は実質的にただ1個の末端水酸基をもつ重合体からなるものであることが認められる。

この重合体を過剰量のアクリル酸と反応させてついで希炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄して加水分解しかつ未反応アクリル酸を除去することによつてこの重合鎖に不飽和基を結合せしめた。

#### 実施例 10

実施例1における $\gamma$ 、 $\gamma$ -アゾビス( $\gamma$ -シアノバレリン酸)およびチオグリコール酸の代りに、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -アゾビス- ( $\gamma$ -ジメチルアミノ- $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジメチルバレロニトリル) 2.8部およびN-( $\beta$ -メルカプトエチル)-N, N-ジメチルアミン 11.4部を用いた以外は実施例1と同様に操作してアミン末端基をもつ重合体を得た。この重合体は実施例9と同様にして三官能性酸とともに加熱した際ゲル化の傾向をもたず、したがつて実質的にただ1個の末端アミン基をもつ重合体からなるものであることが認められた。

#### 実施例 11

実施例1で得られた末端にただ1個のカルボキシル基をもつ重合体を、触媒量のN, N-ジメチ

ルオクタデシルアミンの存在下に過剰量のジフェニロールプロパンのジグリシジルエーテルとともに150℃に加熱することによつて末端にただ1個のエポキシ基をもつ重合体を得た。未反応物質は分別沈殿によつて除去した。

#### 特許請求の範囲

1 エチレン性不飽和単量体を、縮合反応において反応性である同一の官能基をそれぞれただ1個含有する開始剤および連鎖移動剤の存在下に重合させて、ただ1個の前記官能基を末端に含み、導入された不飽和基をもたない付加重合体を形成させ、ついで該重合体中の末端官能基を付加重合反応において反応性である不飽和基を含む化合物と縮合反応によつて反応させて該不飽和基を重合体の該末端位置に結合させることを特徴とする分子中にただ1個の末端不飽和基を含む付加重合体の製造法。

#### 引用文献

特 公 昭38-5993